

日 本 国 特 許 庁 20.08.03  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年 8月23日

REC'D 12 SEP 2003
WIPO PCT

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-243127

[ST.10/C]:

[JP2002-243127]

出 願 人  
Applicant(s):

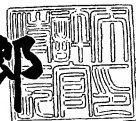
住友化学工業株式会社

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

2003年 6月 4日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3043340

【書類名】 特許願

【整理番号】 P154466

【提出日】 平成14年 8月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 59/32

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 藤木 徹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 森 俊樹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 長谷川 俊之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 井山 浩暢

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109029

【ブルーフの要否】 要

【書類名】

明細書

【発明の名称】

接着性フィルム

【特許請求の範囲】

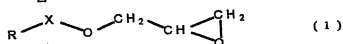
【請求項 1】

下記 (A) 成分と (B) 成分とを含有する樹脂組成物を成形したのち、得られた成形物を電子線で照射してなる接着性フィルム。

(A) : 下記 (a<sub>1</sub>) と (a<sub>2</sub>) とを重合して得られるエポキシ基含有共重合体

(a<sub>1</sub>) エチレン及び／又はプロピレン

(a<sub>2</sub>) 下記一般式 (1) で表される単量体



(式中、R は炭素-炭素二重結合を有する炭素数 2 ~ 18 の脂肪族炭化水素基を表し、該炭化水素基には、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基が置換されていてよい。X は単結合またはカルボニル基を表す。)

(B) : 下記 (b<sub>1</sub>) と (b<sub>2</sub>) とを重合して得られる共重合体

(b<sub>1</sub>) エチレン及び／又はプロピレン

(b<sub>2</sub>) α, β-不飽和カルボン酸無水物

【請求項 2】

(A) 成分のエポキシ基含有共重合体が溶融混練物であることを特徴とする請求項 1 に記載の接着性フィルム。

【請求項 3】

樹脂組成物における (A) 成分と (B) 成分との重量比率が、(A) / (B) = 100 / 20 ~ 50 であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の接着性フィルム。

【請求項 4】

(B) 成分が、(b<sub>1</sub>) と、(b<sub>2</sub>) と、ビニルエステル及び／又は α, β-不飽和カルボン酸エステルとを重合して得られる共重合体であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の接着性フィルム。

【請求項 5】

(B) 成分における ( $b_2$ ) に由来する酸無水物基の開環率が 1~50%であることを特徴とする請求項 1~4 のいずれかに記載の接着性フィルム。

(ここで、酸無水物基の開環率とは、(B) 成分を 150℃、常圧にて 2 分間加熱したのち、同温度にて 50 kg/cm<sup>2</sup> 加圧下にて 2 分間加熱して得られた厚さ 50 μm のサンプル (1) について、1850 cm<sup>-1</sup> の吸光度 [1] を測定し、別に (B) 成分を 230℃、常圧にて 2 分間加熱したのち、同温度にて 50 kg/cm<sup>2</sup> 加圧下にて 2 分間加熱して得られた 50 μm のサンプル (2) について、1850 cm<sup>-1</sup> で吸光度 [2] を測定したのち、[1]/[2]×100 (%) で表される値である。)

【請求項 6】

樹脂組成物が、酸化防止剤 (C) を含有することを特徴とする請求項 1~5 のいずれかに記載の接着性フィルム。

【請求項 7】

成形物が、押出成形して得られるものであることを特徴とする請求項 1~6 のいずれかに記載の接着性フィルム。

【請求項 8】

電子線の加速電圧が 50~300 kV であることを特徴とする請求項 1~7 のいずれかに記載の接着性フィルム。

【請求項 9】

電子線の照射線量が 10~300 kGy であることを特徴とする請求項 1~8 のいずれかに記載の接着性フィルム。

【請求項 10】

請求項 1~9 のいずれかに記載の接着性フィルムを -10℃以下の温度で保存することを特徴とする接着性フィルムの保管方法。

【請求項 11】

請求項 1~9 のいずれかに記載の接着性フィルムに被着体を積層したのち、加熱し、該接着性フィルムを硬化してなる積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、エポキシ基含有共重合体とエチレン・ $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸無水物共重合体とからなる樹脂組成物を成形してなる接着性フィルムに関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

電気・電子部品の分野では、軽薄、短小化が進められており、半導体封止材料、太陽電池やEL（エレクトロルミネセンス）ランプなどの電子部品封止材料、集積回路／基板間のダイボンディングシート、基板間の層間絶縁層などの電気・電子部品用接着剤としては、エポキシ樹脂などの絶縁ウニスがハンダ耐熱性および接着性に優れていることから汎用されている。

最近、電気・電子部品の製造工程を簡略化するために、接着剤の硬化前の形態としては、ドライフィルム状であることが求められ、エポキシ樹脂および硬化剤を主成分とする接着剤組成物をフィルム化し、さらに該フィルムを加熱等により部分硬化（Bステージ化）させた接着性フィルムも市販されている。

## 【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明者らは、基板上に銅配線があるプリント配線板（被着体）に、Bステージ化したエポキシ樹脂の接着性フィルムを層間絶縁層として用いた場合について検討した。具体的には、被着体と当該接着性フィルムとを積層したのち、加熱・加圧して接着したところ、当該接着性フィルムの樹脂成分が流出して、被着体からはみ出してしまいう問題が明らかになった。樹脂成分の流出を防止するために、当該接着性フィルムをさらに硬化させて用いると、当該接着性フィルムが銅配線の間の凹凸に埋め込まれた状態できれいに密着させることができず、結果として、硬化後のフィルムと被着体との間に気泡が生じ、密着性に劣ることが明らかになった。

本発明の目的は、エポキシ樹脂の接着性フィルムにおいて、薄膜に成形しても強度があるフィルム加工性に優れ、接着前の保管安定性に優れる特性を具備するとともに、接着工程において樹脂成分が流出することなく被着体と密着し、被着体を被覆することのできる接着性フィルムを提供することである。さらに、該接

着性フィルムの保管方法及び該接着性フィルムと被着体とからなる積層体を提供することである。

【0004】

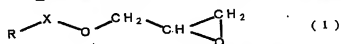
【課題を解決するための手段】

本発明は、下記（A）成分を溶融混練してなる樹脂と（B）成分とを含有する樹脂組成物を成形したのち、得られた成形物を電子線で照射してなる接着性フィルム；

（A）：下記（ $a_1$ ）と（ $a_2$ ）とを重合して得られるエポキシ基含有エチレン系共重合体

（ $a_1$ ）エチレン及び／又はプロピレン

（ $a_2$ ）下記一般式（1）で表される単量体



（式中、Rは炭素－炭素二重結合を有する炭素数2～18の脂肪族炭化水素基を表し、該炭化水素基には、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基が置換されていてもよい。Xは単結合またはカルボニル基を表す。）

（B）：下記（ $b_1$ ）と（ $b_2$ ）とを重合して得られる共重合体

（ $b_1$ ）エチレン及び／又はプロピレン

（ $b_2$ ） $\alpha$ 、 $\beta$ －不飽和カルボン酸無水物

【0005】

該接着性フィルムを－10℃以下の温度で保存することを特徴とする接着性フィルムの保管方法；ならびに、接着性フィルムに被着体を積層したのち、加熱し、該接着性フィルムを硬化してなる積層体である。

【0006】

【発明の実施の形態】

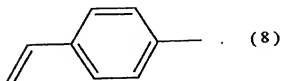
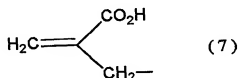
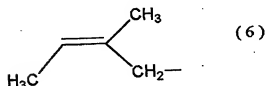
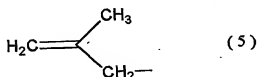
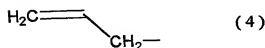
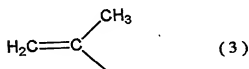
以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に用いられる（A）成分とは、（ $a_1$ ）エチレン及び／又はプロピレンと、（ $a_2$ ）一般式（1）で表される単量体とを重合して得られるエポキシ基含有共重合体である。

(a<sub>1</sub>) としては中でもエチレンが好ましい。

【0007】

一般式(1)のRは、炭素-炭素二重結合を有する炭素数2～18の脂肪族炭化水素基を表し、該炭化水素基には、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基が置換されていてもよい。Rの具体例としては、下記式(2)～(8)などで表される置換基が挙げられる。





【0008】

一般式(1)のXは、一般式(1)中の酸素原子と置換基Rが直接結合した単結合や、カルボニル基を表す。

(a<sub>2</sub>)成分を具体的に例示すれば、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、およびスチレン-*p*-グリシジルエーテル等の不飽和グリシジルエーテルならびにグリシジルアクリレート、グリシジメタクリレートおよびイタコン酸グリシジルエステル等の不飽和グリシジルエステル等が挙げられる。

【0009】

(A)成分における(a<sub>2</sub>)成分に由来する構造単位の含有量としては、(A)成分を構成するすべての構造単位100重量部に対して、通常、(a<sub>2</sub>)成分に由来する構造単位が1~30重量部程度である。(a<sub>2</sub>)成分に由来する構造単位が1重量部以上であると、得られる接着性フィルムの接着性が向上する傾向にあることから好ましく、30重量部以下であると、(A)成分としての機械的強度が向上する傾向にあることから好ましい。

【0010】

(A)成分には、(a<sub>1</sub>)成分および(a<sub>2</sub>)成分とは異なる単量体であって、エチレンと共重合可能な単量体を重合させてもよい。尚、該「エチレンと共重合可能な単量体」は、カルボキシ基や酸無水物基などのエポキシ基と反応し得る官能基やエポキシ基を含有しない。

「エチレンと共重合可能な単量体」の具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸*t*-ブチル及びメタクリル酸イソブチル等の炭素数が3~8程度のアルキル基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸アルキルエステル；酢酸ビニル、酪酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、イソノナン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等の炭素数2~8程度のカルボン酸を有するビニルエステル；1-ブテン、イソブテン

などの炭素数4~20程度の $\alpha$ -オレフィン；ブタジエン、イソブレン、シクロペンタジエンなどのジエン化合物；塩化ビニル、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミドなどのビニル化合物などが挙げられる。

「エチレンと共重合可能な単量体」としては、中でも、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 $n$ -ブチル、メタクリル酸メチルが好適である。

#### 【0011】

(A)成分における「エチレンと共重合可能な単量体」に由来する構造単位の含有量としては、(A)成分を構成するすべての構造単位100重量部に対して、通常、0~70重量部程度であり、中でも、5~60重量部程度が好ましい。この含有量が、70重量部以下であると、高圧ラジカル法等により(A)成分を容易に製造し得る傾向にあることから好ましい。

#### 【0012】

本発明における(A)成分は、ブロック共重合体、グラフト共重合体、ランダム共重合体、交互共重合体のいずれであってもよく、例えば、特許第2632980号公報記載のプロピレン・エチレンブロック共重合体に( $a_2$ )をグラフトさせた共重合体、特許第2600248号公報記載のエチレン・エポキシ基含有モノマー共重合体に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステルをグラフトさせた共重合体等が挙げられる。

#### 【0013】

本発明における(A)成分の製造方法としては、例えば、原料となる単量体を、エチレンおよびラジカル発生剤の存在下に、500~4000気圧程度、100~300℃程度、適当な溶媒や連鎖移動剤の存在下又は不存在下に共重合させる方法；ポリエチレン系樹脂に( $a_2$ )などの原料となる単量体をラジカル発生剤とともに混合し、押出機中で熔融グラフト共重合させる方法などが挙げられる。ここで、ポリエチレン系樹脂とは、( $a_1$ )の単独重合体、あるいはエチレンと共重合可能な単量体と( $a_1$ )とからなる共重合体などである。

#### 【0014】

本発明の(A)成分としては、JIS K7210に準拠して測定したMFR(メルトフローレート)が、通常、190℃、2.16kg荷重で30~1000g/10分程度であり、とりわけ50~500g/10分程度であることが好ましい。MFRが30以上の場合は得られる接着性フィルムの流動性が向上し、被着体の表面に凹凸部があってもそれを容易に埋め込む傾向にあることから好ましい。また、1000以下の場合には、得られる接着性フィルムの硬化物のハンダ耐熱性が向上する傾向にあることから好ましい。

## 【0015】

(A)成分として、例えば、「ボンドファースト(登録商標)」シリーズ(住友化学工業(株)製)、「レクスパールRA」シリーズ(日本ポリオレフィン(株)製)などの市販品を使用することができる。

## 【0016】

本発明に用いられる(B)成分は( $b_1$ )エチレン及び/又はプロピレンと、( $b_2$ ) $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸無水物とを重合して得られる共重合体である。

( $b_1$ )としては、中でも、エチレンが好適である。

( $b_2$ )成分の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸無水物としては、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などが挙げられる。

( $b_2$ )成分としては、中でも、無水マレイン酸が好適である。

## 【0017】

(B)成分に用いられる単量体として、前記「エチレンと共重合可能な単量体」を重合させてもよい。(B)成分に用いられる「エチレンと共重合可能な単量体」の中でも、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸メチルが好適である。

## 【0018】

(B)成分における( $b_2$ )成分に由来する構造単位および「エチレンと共重合可能な単量体」に由来する構造単位の含有量としては、(B)成分を構成するすべての構造単位100重量部に対し、通常、( $b_2$ )成分単位が0.1~20重量部程度、「エチレンと共重合可能な単量体」に由来する構造単位が0~50重量部程度である。

## 【0019】

(B)成分における酸無水物基( $-O-CO-O-$ )の開環率は、通常、1~50%程度であり、好ましくは、10~40%程度である。開環率が50%以下であると、(B)成分、(A)及び(B)成分からなる樹脂組成物、及び本発明の接着性フィルムの保管安定性が向上する傾向があるので好ましく、さらに樹脂組成物から接着性フィルムを加工する際のフィルム加工性が向上する傾向があるので好ましい。また、開環率が1%以上であると、樹脂組成物に電子線を照射した際の接着性フィルムの硬化速度や、接着性フィルムに加熱・加圧した際の硬化速度が向上する傾向にあることから好ましい。

## 【0020】

本発明における開環率について説明する。まず、(B)成分を銅板(2mm厚み)/アルミ板(200 $\mu$ m厚み)/フッ素樹脂シート(200 $\mu$ m厚み)/(B)成分+ポリエチレンテレフタレートシート型枠(50 $\mu$ m)/フッ素樹脂シート(200 $\mu$ m厚み)/アルミ板(200 $\mu$ m厚み)/銅板(2mm厚み)の構成にて150℃、常圧にて2分間加熱したのち、同温度にて50 kg/cm<sup>2</sup>加圧下にて2分間加熱して得られた厚さ50 $\mu$ mのサンプル(1)について、1850 cm<sup>-1</sup>での吸光度[1]を測定する。ここで、(B)成分+ポリエチレンテレフタレートシート型枠(50 $\mu$ m)とは、型枠の中空部に(B)成分に置いた状態を意味する。次に、(B)成分を同様の構成にて230℃、常圧にて2分間加熱したのち、同温度にて50 kg/cm<sup>2</sup>加圧下にて2分間加熱して得られた厚さ50 $\mu$ mのサンプル(2)について、1850 cm<sup>-1</sup>で吸光度[2]を測定する。本発明における開環率は、[1]/[2]×100(%)で表される値である。

尚、酸無水物基は、波長1850 cm<sup>-1</sup>で吸収することから、前記のとおり定義した。

## 【0021】

(B)成分の製造方法としては、例えば、ポリエチレン系樹脂に、(b<sub>2</sub>)をグラフト重合させる方法などが挙げられる。

(B)成分に用いられるポリエチレン系樹脂としては、通常、(b<sub>1</sub>)に由来

する構造単位を50モル%以上含有するものであり、具体例としては、エチレン単独重合体、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・イソブチレン共重合体、エチレン・ブタジエン共重合体、エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン・イソプレン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体などが挙げられる。

## 【0022】

本発明の(B)成分としては、JIS K7210に準拠して測定したMFR(メルトフローレート)が、通常、190℃、2.16kg荷重で30~1000g/10分程度であり、50~500g/10分程度のものが好ましい。MFRが30以上の場合、接着性フィルム加工時の混練温度が低下する傾向があり、さらに、得られる接着性フィルムの流動性が向上して、被着体の表面に凹凸部があってもそれを容易に埋め込みやすくなることから好ましい。また1000以下の場合には得られる接着性フィルムのハンダ耐熱性が向上する傾向にあることから好ましい。

## 【0023】

(B)成分としては、通常、製造直後、または(B)成分を保存する容器を開封して吸湿されるようになってから2週間程度まで保存したものを使用することが推奨される。(B)成分が吸湿されるようになってから2週間以下保存したものであると(B)成分の開環率が、通常、1~50%であり、熱硬化性樹脂組成物をフィルム加工する際の流動性(フィルム加工性)および保管安定性が向上する傾向にあるので好ましい。

また、(B)成分が吸湿されるようになってから2週間程度以上の長期保存した場合でも、(B)成分を熱処理により開環率を1~50%に調整することにより、フィルム加工性および接着性フィルムの保管安定性が向上する。もちろん、製造直後の(B)成分を熱処理してもよい。

(B)成分の熱処理方法としては、例えば、(B)成分を一軸もしくは二軸のスクリー押出し機、バンバリーミキサー、ロール、各種ニーダー等で、通常、200℃~250℃程度で溶融混練する方法などが挙げられる。

## 【0024】

(B)成分として、例えば「ボンダイン（登録商標）」シリーズ（（有）住化アトフィナ製）、「レクスパールET」シリーズ（日本ポリオレフィン（株）製）などの市販品を使用することができる。

【0025】

本発明に用いられる樹脂組成物とは、かくして得られた（A）成分と（B）成分とを含有するものである。中でも、（A）成分を溶融混練してなるものと、（B）成分とを含有するものが好ましく、とりわけ、（A）成分を溶融混練したものと（B）成分とを混合したのち、溶融混練してなるものが好適である。

溶融混練することにより、本発明の接着性フィルムに「フィッシュアイ」と呼ばれるブツの発生が低減される。

【0026】

本発明に用いられる樹脂組成物は、（A）成分100重量部に対して、（B）成分を通常、20～50重量部程度使用する。（B）成分が20重量部以上であるとハンダ耐熱性が向上する傾向があり、50重量部以下であるとフィルムの強度が向上したり、フィルムの厚みを薄くできる、すなわち、フィルム加工性が向上する傾向がある。また、（B）成分が50重量部以下であるとフィルムの保管安定性が向上する傾向にあるので好ましい。

【0027】

本発明に用いられる樹脂組成物は（A）成分、（B）成分に加えて酸化防止剤（C）を含有させることにより、ブツの発生を抑制したり、該樹脂組成物や得られる接着性フィルムの保管安定性が向上する傾向にあることから好ましい。

本発明における（C）成分としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤等が挙げられる。酸化防止剤として2種類以上の酸化防止剤を組み合わせ使用してもよく、とりわけ、ゲル防止効果および着色の観点からフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤およびイオウ系酸化防止剤のいずれも使用することが好適である。

【0028】

フェノール系酸化防止剤としては、例えば、2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2，6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、

2, 6-ジシクロヘキシル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-アミル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-オクチル-4-*n*-プロピルフェノール、2, 6-ジシクロヘキシル-4-*n*-オクチルフェノール、2-イソプロピル-4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール、2-*t*-ブチル-2-エチル-6-*t*-オクチルフェノール、2-イソブチル-4-エチル-6-*t*-ヘキシルフェノール、2-シクロヘキシル-4-*n*-ブチル-6-イソプロピルフェノール、*d*1- $\alpha$ -トコフェロール、*t*-ブチルヒドロキノン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス[6-(1-メチルシクロヘキシル)-*p*-クレゾール]、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、

【0029】

2, 2'-ブチリデンビス(2-*t*-ブチル-4-メチルフェノール)、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレート、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、トリエチレングリコールビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオールビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 2-チオジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、*N*, *N*'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナミド)、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネートジエチルエステル、トリス(2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-*t*-ブチルベンジル)イソシアヌレート、トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、トリス[(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエ

テル] イソシアヌレート、

【0030】

トリス (4-*t*-ブチル-2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、2, 4-ビス (*n*-オクチルチオ) -6- (4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリノ) -1, 3, 5-トリアジン、テトラキス [メチレン-3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール) テレフタレート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、3, 9-ビス [1, 1-ジメチル-2- ( $\beta$ - (3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ) エチル] -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、2, 2-ビス [4- (2- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナモイルオキシ)) エトキシフェニル] プロパン、 $\beta$ - (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸ステアリルエステルなどが挙げられる。

【0031】

これらの中では、 $\beta$ - (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸ステアリルエステル、テトラキス [メチレン-3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、*d*1- $\alpha$ -トコフェロール、トリス (2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-*t*-ブチルベンジル) イソシアヌレート、トリス [ (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシエチル] イソシアヌレート、3, 9-ビス [1, 1-ジメチル-2- ( $\beta$ - (3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ) エチル] -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカンが好ましい。

【0032】

フェノール系酸化防止剤として、市販品のフェノール系酸化防止剤を使用して



もよく、例えばイルガノックス1010 (Irganox 1010、チバ・スペシャルティー・ケミカルズ製)、イルガノックス1076 (Irganox 1076、チバ・スペシャルティー・ケミカルズ製)、イルガノックス1330 (Irganox 1330、チバ・スペシャルティー・ケミカルズ製)、イルガノックス3114 (Irganox 3114、チバ・スペシャルティー・ケミカルズ製)、イルガノックス3125 (Irganox 3125、チバ・スペシャルティー・ケミカルズ製)、スミライザーBHT (Sumilizer BHT、住友化学製)、シアノックス1790 (Cyanox 1790、サイテック製)、スミライザーGA-80 (Sumilizer GA-80、住友化学製)、ビタミンE (エーザイ製) などが挙げられる。

## 【0033】

フェノール系酸化防止剤として、2種類以上のフェノール系酸化防止剤を使用してもよい。

本発明の組成物におけるフェノール系酸化防止剤の配合量は、成分(A) 100重量部に対し、通常、0.005~2重量部程度、好ましくは0.01~1重量部程度、さらに好ましくは0.05~0.5重量部程度である。

## 【0034】

リン系酸化防止剤としては、例えばトリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリデシルホスファイト、(オクチル)ジフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(ブトキシエチル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、ジステアerylペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル)-1,1,3-トリス(2-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタンジホスファイト、テトラ(C<sub>12</sub>~C<sub>15</sub>混合アルキル)-4,4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)ジホスファイト、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ホスファイト、トリス(モノ・ジ混合ノニルフェニル)ホスファイト、

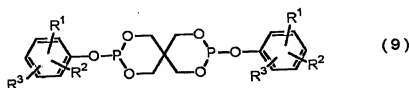
## 【0035】

水素化-4,4'-イソプロピリデンジフェノールポリホスファイト、ビス(オ

クチルフェニル)ビス[4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)]-1, 6-ヘキサジオールジホスファイト、フェニル(4, 4'-イソプロピリデンジフェノール)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、トリス[4, 4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)]ホスファイト、ジ(イソデシル)フェニルホスファイト、4, 4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)ビス(ノニルフェニル)ホスファイト、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、ビス(2, 4-ジtert-ブチル-6-メチルフェニル)エチルフォスファイト、2-[{2, 4, 8, 10-テトラtert-ブチルジベンズ[d, f][1. 3. 2]-ジオキサホスフェニン-6-イル}オキシ]-N, N-ビス[2-[{2, 4, 8, 10-テトラtert-ブチルジベンズ[d, f][1. 3. 2]-ジオキサホスフェニン-6-イル}オキシ]エチル]エタンアミン、6-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロポキシ]-2, 4, 8, 10-テトラtert-ブチルジベンズ[d, f][1. 3. 2]-ジオキサホスフェニンなどが挙げられる。

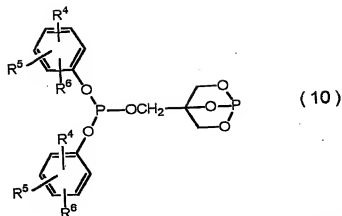
# 【0036】

また、ビス(ジアルキルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトエステルとしては、下記一般式(9)



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、および $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~9程度のアルキル基等を表す。)

で示されるスピロ型、または、下記一般式(10)



(式中、 $R^4$ 、 $R^5$ 、および $R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～9程度のアルキル基等を表す。)

で示されるケージ形のものなどが挙げられる。

このようなホスファイトエステルは、通常、一般式(9)と(10)の混合物が使用される。

#### 【0037】

ここで、 $R^1 \sim R^6$ がアルキル基の場合、分枝のあるアルキル基が好ましく、中でも $\alpha$ -ブチル基が好適である。

また、フェニル基における $R^1 \sim R^6$ の置換位置は、2, 4, 6位が好ましい。

#### 【0038】

ホスファイトエステルの具体例としては、ビス(2, 4-ジ- $\alpha$ -ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ- $\alpha$ -ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト等が挙げられ、また、炭素とリンとが直接結合した構造を持つホスフォナイトとしては、例えば、テトラキス(2, 4-ジ- $\alpha$ -ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスフォナイトなどの化合物が挙げられる。

#### 【0039】

リン酸化防止剤として、市販品を使用することもでき、例えばイルガフオス168 (Irgafos 168、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、イルガフオス12 (Irgafos 12、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、イルガフオス

38 (Irgafos 38、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、アデカスタブ329K (ADK STAB 329K、旭電化製)、アデカスタブPEP36 (ADK STAB PEP36、旭電化製)、アデカスタブPEP-8 (ADK STAB PEP-8、旭電化製)、Sandstab P-EPQ (クラリアント製)、ウェストン618 (Weston 618、GE製)、ウェストン619G (Weston 619G、GE製)、ウルトラノックス626 (Ultranox 626、GE製)、スマライザーGP (Sumilizer GP、住友化学製)などが挙げられる。

#### 【0040】

リン系酸化防止剤として、2種類以上のリン系酸化防止剤を使用してもよい。本発明の組成物におけるリン系酸化防止剤の配合量は、成分(A)100重量部に対して、通常、0.005~2重量部、好ましくは0.01~1重量部、さらに好ましくは0.05~0.5重量部である。

#### 【0041】

リン系酸化防止剤の中では、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスフォナイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、2-[{2,4,8,10-テトラ-tert-ブチルジベンズ[d,f]}[1.3.2]-ジオキサホスフェニン-6-イル}オキシ]-N,N-ビス[2-[{2,4,8,10-テトラ-tert-ブチルジベンズ[d,f]}[1.3.2]-ジオキサホスフェニン-6-イル}オキシ]エチル]エタンアミン、6-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロポキシ]-2,4,8,10-テトラ-tert-ブチルジベンズ[d,f]}[1.3.2]-ジオキサホスフェニンが好ましい。

#### 【0042】

イオウ系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル、ジミリスチル、ジステアリルなどのジアルキルチオジプロピオネートおよびブチル、オクチル、ラウリル、ステアリルなどのアルキルチオジプロピオン酸の多価アルコール(例えばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタ

エリスリトール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート)のエステル(例えばペンタエリスリルテトラキス-3-ラウリルチオプロピオネート)などが挙げられる。

【0043】

さらに具体的には、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジブチレート、などが挙げられる。これらの中では、ペンタエリスリルテトラキス-3-ラウリルチオプロピオネートが好ましい。

【0044】

イオウ系酸化防止剤としては、例えば、スミライザーTPS (Sumilizer TPS、住友化学製)、スミライザーTPL-R (Sumilizer TPL-R、住友化学製)、スミライザーTPM (Sumilizer TPM、住友化学製)、スミライザーTP-D (Sumilizer TP-D、住友化学製)などが挙げられる。

イオウ系酸化防止剤として、2種類以上のイオウ系酸化防止剤を使用してもよい。

本発明の組成物におけるイオウ系酸化防止剤の配合量は、成分(A)100重量部に対して0.005~2重量部程度、好ましくは0.01~1重量部程度、さらに好ましくは0.05~0.5重量部程度とするのが望ましい。

【0045】

アミン系酸化防止剤としては、例えば、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンの重合体、6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン、N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-1,4-フェニレンジアミン、N-イソプロピル-N'-フェニル-1,4-フェニレンジアミンなどが挙げられる。

【0046】

本発明に用いられる樹脂組成物の製造方法としては、例えば、(A)成分を一軸もしくは二軸のスクリー押出し機、パンバリーミキサー、ロール、各種ニーダー等で、通常、120℃~200℃程度で熔融混練し、(B)成分を混合する

方法などが挙げられる。ここで溶融混練温度が120～200℃の範囲であると、接着性フィルムの「フィッシュアイ」が低減される傾向にあることから、好ましい。

## 【0047】

また、前記(C)成分を(A)成分とともに溶融混練することが好ましい。

さらに、着色剤、無機フィラー、加工安定剤、耐候剤、熱安定剤、光安定剤、核剤、滑剤、離型剤、難燃剤、帯電防止剤等の添加剤を本発明の熱硬化性樹脂組成物に含有させてもよい。

接着性フィルムをソルダーレジストに供する場合、プリント配線板の表面の導体回路をマスクするために、着色剤として、フタロシアニングリーン、カーボンブラックなどの色素、顔料等を通常、使用する。

## 【0048】

本発明の接着性フィルムは、かくして得られた樹脂組成物を押出成形したのち、電子線を照射してなるフィルムであり、その押出成形方法について説明すると、例えば、T-ダイ付の押出し機などにて樹脂組成物を溶融混練・成膜する方法などが挙げられる。この時、T-ダイとチルロール間の距離(エアギャップ)は、通常、約10cm以下であり好ましくは約8cm以下、特に好ましくは約6cm以下である。エアギャップが10cm以下であるとフィルム切れや、一般に「片肉」と呼ばれるフィルムの厚みがばらつく状態が抑制される傾向にあることから好ましい。

押出成形方法における溶融混練温度としては使用する樹脂の溶融温度以上で、120℃程度以下であることが好ましく、とりわけ、90℃～110℃程度の溶融混練温度が好適である。該溶融混練温度が120℃以下であると、得られる接着性フィルムの「フィッシュアイ」が低減される傾向にあることから、好ましい。

接着性フィルムの厚みとしては、通常、5 $\mu$ m～2mm程度であり、好ましくは8 $\mu$ m～1mmである。

## 【0049】

押出成形する際には、取扱いや保管を容易にするために、支持基材の上に積層

したり、支持基材と樹脂組成物を共押出成形してもよい。支持基材としては、接着性フィルムが硬化後でも剥離しやすいようなものが好ましく、例えば、4-メチル-1-ペンテン共重合体からなるフィルム、酢酸セルロースからなるフィルム、樹脂組成物からなる層に接する面にシリコン系離型剤が塗布されたポリエチレンテレフタレートフィルムなどが挙げられる。

## 【0050】

本発明で用いられる電子線とは、電圧によって加速された電子の束であり、50～300 kV 程度の電圧で加速させる低エネルギー型、300～5000 kV 程度の電圧で加速させる中エネルギー型、5000～10000 kV 程度の電圧で加速させる高エネルギー型に分類されるが、本発明は、通常、低エネルギー型の電子線を用いる。

電子加速器としては、例えば、リニアカソード型、モジュールカソード型、薄板カソード型、低エネルギー走査型などが挙げられる。

## 【0051】

本発明の接着性フィルムの製造方法としては、例えば、窒素などの不活性ガス雰囲気下にて、押出成形して得られたフィルムの支持基材で覆われていない片面のみに電子線を照射する方法であるが、支持基材で覆われた面に電子線を照射してもよい。また、支持基材を剥離して、片面又は両面に電子線を照射する方法や、支持基材を剥離して、後述する被着体に予め積層したのち、電子線を照射する方法などが例示される。

電子線の照射線量は、通常、10～300 kGy 程度、好ましくは、50～100 kGy 程度である。照射線量が10 kGy 以上であると、加熱接着時および熱硬化時にフィルムを圧延した際の被着体表面の隠蔽効果が向上する傾向があることから好ましく、300 kGy 以下の場合には、被着体の凹凸に、接着性フィルムが埋め込まれ、密着性が向上する傾向にあることから好ましい。

## 【0052】

かくして得られた接着性フィルムは、室温程度にて保管したのち、該フィルムと被着体と接着させても該フィルムに皺が生じることが著しく少ない。換言すれば、室温保管後でも接着性に優れるという保管安定性に優れる。また、保管温度が-10℃以下であると、一層、保管安定性に優れる。

【0053】

本発明の積層体は、接着性フィルムの樹脂組成物からなる層に被着体を積層し、接着性フィルムを硬化せしめたものであり、接着性フィルムが支持基材を含まない場合の製造方法としては、1) 接着性フィルムに被着体を積層し、熱硬化する方法；2) 接着性フィルムに被着体を積層したのち、該被着体とは異なる被着体を積層し、熱硬化する方法などが挙げられる。接着性フィルムが支持基材を含む場合の製造方法としては、3) 接着性フィルムに被着体を積層し、熱硬化したのち、支持基材を剥離する方法；4) 接着性フィルムに被着体を積層し、支持基材を剥離したのち、熱硬化する方法；5) 接着性フィルムに被着体を積層し、支持基材を剥離したのち、該被着体とは異なる被着体を接着し、熱硬化する方法などが挙げられる。

【0054】

積層体を製造する際の熱硬化条件としては、通常、140℃～300℃程度、好ましくは160～200℃程度にて、約10分～3時間程度熱硬化する。熱硬化の温度が140℃以上であるとハンダ耐熱性を得るまでの熱硬化時間が短縮される傾向にあるので好ましく、また、300℃以下であると接着性フィルムの分解が抑制される傾向にあるので好ましい。

また、熱硬化する際に、加熱されプレス機を用いて、0～3MPaで加圧してもよい。

【0055】

積層体に用いられる被着体の材料としては、例えば、本発明の接着性フィルムと接着し得る材料である。具体的には、例えば、金、銀、銅、鉄、錫、鉛、アルミニウム、シリコンなどの金属、ガラス、セラミックスなどの無機材料；紙、布などのセルロース系高分子材料、メラミン系樹脂、アクリル・ウレタン系樹脂、ウレタン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、スチレン・アクリロニトリル系共重合体、ポリカーボネート系樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などの高分子材料等が挙げられる。

【0056】

被着体の材料として、異なる2種類以上の材料を混合、複合してもよい。また



、積層体が本発明の接着性フィルムを介して、異なる2つの被着体が接着してなるものである場合、2つの被着体を構成する材料は、同じ種類の材料でも異なる種類の材料のいずれでもよい。

被着体の性状としては特に限定されないが、例えば、フィルム状、シート状、板状、繊維状などが上げられる。

また、被着体には、必要に応じて、離型剤、メッキなどの被膜、本発明に記載の樹脂組成物以外の樹脂組成物からなる塗料による塗膜、プラズマやレーザーなどによる表面改質、表面酸化、エッチングなどの表面処理等を実施してもよい。

被着体として、極性基含有合成高分子材料および金属の複合材料である集積回路、プリント配線板などの電子・電気部品等が好ましく用いられる。

【0057】

#### 【実施例】

以下に実施例を示して、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。尚、以下の例中、%および部は特に断りのない限り、重量基準である。

(A) および (B) 成分は以下を使用した。尚、MFR (メルトフローレート) は JIS-K7210 に準拠し、190℃、2160g 荷重の条件下で測定した値を示した。

【0058】

#### < (A) 成分 >

(A) 成分として下記共重合体を混合して使用した。

A-1: イソノ・マクリル酸ガリジール共重合体 (住友化学工業 (株) 製 ポソドファースト

CG5001、イソノ単位=82%、マクリル酸ガリジール単位=18%、

MFR=350g/10分) を100部、

下記C-1 0.1部、下記C-2 0.1部、および

下記C-3 0.05部をドライブレンドし、Φ30mmの同方向二軸

押出し機 (L/D=42) に供給し、120℃の温度下、200rpm

のスクリー回転数、18Kg/時間の供給速度にて熔融混練して得られたもの。

A-2: A-1と同重量のイソフロン・メタクリル酸グリシジル共重合体、C-1~C-3に加え、カーボンブラック (MA600 (三菱化学 (株) 製) 5.3部をドライブレンドし、A-1と同様にして得た溶融混練して得られたもの  
[0059]

< (B) 成分 >

(B) 成分として下記共重合体を混合して使用した。

B-1: イソフロン・無水マレイン酸・アクリル酸エチル共重合体

(住化アトフィナ製 ポンガロ HX8210、イソフロン単位=91%、

無水マレイン酸単位=3%、アクリル酸エチル単位=6%、MFR=200g/10分

開環率は33%であった。)

[0060]

< (B) 成分 (B-1) の開環率の測定例 >

(1): 鋼板 (2mm厚み) / アルミ板 (200 $\mu$ m厚み) / フッ素樹脂シート (200 $\mu$ m厚み) / B-1の共重合体+ポリエチレンテレフタレート型枠 (50 $\mu$ m) / フッ素樹脂シート / アルミ板 / 鋼板の順で積層したのち、150℃の条件で予熱2分、加圧 (50Kg/cm<sup>2</sup>)、2分の条件にてプレスし、厚さ50 $\mu$ mのB-1の共重合体フィルムを得た。得られたフィルムをただちに赤外分光光度計にて測定し、1850cm<sup>-1</sup>の吸光度 [1] を求めた。

(2): (1)と同様に積層したのち、230℃の条件で予熱2分、加圧 (50Kg/cm<sup>2</sup>)、10分の条件にてプレスし、厚さ50 $\mu$ mのB-1の共重合体フィルムを得た。得られたフィルムをただちに赤外分光光度計にて測定し、1850cm<sup>-1</sup>の吸光度 [2] を求めた。

[1] / [2]  $\times$  100 = 33であったことから、B-1の無水マレイン酸基開環率は33%であった。

[0061]

< 成分 (C) >

下記の酸化防止剤を使用した。

C-1:  $\beta$ -(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸ステアリルエステル

(フェノール系酸化防止剤、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製  
Irganox 1076)

C-2: トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト  
(リン系酸化防止剤、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製  
Irgafos 168)

C-3: ペンタエリスリテトラキス-3-ラウリルチオプロピオネート  
(イオウ系酸化防止剤、住友化学製 Sumilizer TP-D)

【0062】

＜樹脂組成物の製造例＞

(A-1) と (B-1) を表 1 に記載の重量比率でドライブレンドして、実施例 1～3 に供する樹脂組成物を得、(A-2) と (B-1) を表 2 に記載の重量比率でドライブレンドして、実施例 4～6 に供する樹脂組成物を得た。

【0063】

＜接着性フィルムの製造例 1: 厚さ 50  $\mu\text{m}$ ＞

(株) 東洋精機製作所 プラストミル  $\phi 20\text{mm}$  押出し機 T-ダイ付を用いて、押出し機シリンダー温度、T-ダイ温度を 100℃、およびエアギャップは 2 cm に設定した。続いて、表 1 に記載の重量比率でドライブレンドして得られた樹脂組成物を上記押出し機を用いて離型 PET フィルム (ユニチカ (株) 製「エンブレット SC-38」、フィルム厚さ 38  $\mu\text{m}$ ) の離型処理面上に溶融押出することで、接着性フィルム (厚さ 50  $\mu\text{m}$ ) / 離型 PET フィルム (厚さ 38  $\mu\text{m}$ ) の 2 層フィルムを作成した。

【0064】

続いて、岩崎電気 (株) 製、加速電圧 150 kV、照射線幅 600 mm の電子線照射装置を用い、前記 2 層フィルムの接着性フィルム側から表 1 に示した線量の電子線を照射し、接着性フィルムを得た。得られたフィルムは積層体の製造に供した。

得られたフィルムを目視で観察し、いずれも「フィッシュアイ」と呼ばれるブツの発生が殆ど確認されなかった。

【0065】

## &lt;積層体の製造例 1&gt;

被着体としてプリント配線板（松下電工製 両面銅張り積層板 R-1705）を用い、上記の製造例 1 で得られた、厚さ約  $50\mu\text{m}$  の接着性フィルムを  $100^\circ\text{C}$ 、 $3\text{MPa}$ 、10 分の条件で熱圧着したのち、 $180^\circ\text{C}$ 、 $3\text{MPa}$ 、60 分の条件で熱硬化させた。熱圧着及び熱硬化の際に、接着性フィルムの樹脂成分が、被着体から流出することにはなかった。次いで離型 PET フィルムを剥離することで積層体を得た。積層体は、次に示す銅配線パターン埋め込み性試験に供した。結果は表 1 にまとめた。

【0066】

## &lt;銅配線パターン埋め込み性試験&gt;

表 1 に記載の積層体は、カーボンブラックを含まない接着性フィルムを用いていことから、接着性フィルムの側から、接着性フィルム／プリント配線板間の気泡の有無を光学顕微鏡にて観察することができた。いずれの積層体についても気泡が全く認められず、接着性フィルムと被着体との密着性に優れることが確認された。

【0067】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3
樹脂組成物 (部)	A-1	75	75	75
	B-1	25	25	25
電子線照射量 (kGy)		30	70	90
接着性フィルムにおける フィッシュアイの有無		無	無	無
被着体からの樹脂成分の流出		無	無	無
銅配線パターン埋め込み性試験		○	○	○
ハンダ耐熱性試験		○	○	○
保管安定性		○	○	○

【0068】

<接着性フィルムの製造例 2：厚さ  $15\mu\text{m}$ >

表2に記載の重量比率でドライブレンドして得られた樹脂組成物を用いる以外は、製造例1に準じて、約15 $\mu$ m厚みの接着性フィルムを作成した。

得られたフィルムを目視で観察し、いずれも「フィッシュアイ」が殆ど確認されなかった。

【0069】

＜積層体の製造例2＞

厚さ約15 $\mu$ mの接着性フィルムを用いる以外は、上記の製造例1と同様にし、積層体を得た。熱圧着及び熱硬化の際に、接着性フィルムの樹脂成分が、被着体から流出することはなかった。積層体は、次に示す銅配線隠蔽性試験に供した。

【0070】

＜銅配線隠蔽性試験＞

表2の実施例4～6に記載のように、いずれの積層体についても銅配線パターンが全く認められず、カーボンブラックを含む接着性フィルムによって、被着体が被覆されていることを確認した。

また、銅配線のある断面を切断して、銅配線上のある硬化後の接着性フィルムの厚みを観察し、被着体が完全に被覆されていることを確認した。

【0071】

【表2】

		実施例4	実施例5	実施例6
樹脂組成物 (部)	A-2	79	79	79
	B-1	25	25	25
電子線照射量 (kGy)		70	90	110
接着性フィルムにおける フィッシュアイの有無		無	無	無
被着体からの樹脂成分の流出		無	無	無
銅配線隠蔽性試験		○	○	○
ハンダ耐熱性試験		○	○	○
保管安定性		○	○	○
銅配線上のある硬化後の 接着性フィルムの厚み (μm)		27	28	30

【0072】

## ＜ハンダ耐熱性試験＞

製造例1および2で得られた積層体を、タバイエスベック製 SOLDERABILITY TESTER EST-11を用い、260℃のハンダ浴へ10秒浸漬した。これを1サイクルとして6サイクル繰返し後、表面外観を目視観察した。結果を表1および表2にまとめた。

尚、判定は下記の基準に従った。

○：フィルム外観に異常（剥離、膨れ）がなく、ハンダもぐりがないもの

×：フィルム外観に異常（剥離、膨れ）がある、またはハンダもぐりがあるもの

【0073】

## ＜保管安定性＞

上記の製造例1および2で得られた、厚さ約50μmの接着性フィルムを温度23℃、湿度50%の雰囲気中で保存し、一週間毎に前記積層体の製造例と同様にして積層体を製造し、得られた積層体表面のフィルムの状態を目視で確認した。結果を表1および表2にまとめた。

尚、判定は下記の基準に従った。

○：熱硬化後にフィルムに皺がないもの

△：熱硬化後にフィルムに皺が10%未満の面積であるもの

×：熱硬化後にフィルムに皺が10%以上の面積であるもの

結果は表1にまとめた。

【0074】

【発明の効果】

本発明の接着性フィルムは、接着性フィルムを被着体に接着して積層体を製造する際に、接着性フィルムの樹脂成分が流出することもない。また、保管安定性に優れ、フィッシュアイが見られないなどのフィルム加工性にも優れる。さらに、得られた積層体は、ハンダ耐熱性および接着性に優れ、被着体に凹凸部があっても、被着体と接着性フィルムとの密着し、被着体を接着性フィルムが完全に被覆した積層体を得ることができる。

このような優れた特性を有する積層体は、例えば、半導体封止材料、太陽電池やEL（エレクトロルミネセンス）ランプなどの電子部品封止材料、集積回路／基板間のダイボンディングシートおよび基板間の層間絶縁材料として使用し得る。また、接着性フィルムは基板をハンダから保護するソルダーレジスト、電子部品の製造工程で保護シートなどに供することができる。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】

接着前の保管安定性に優れ、薄膜に成形しても強度があるフィルム加工性に優れるなどの接着性フィルムの基本特性を具備するとともに、接着工程において樹脂成分が流出することなく、被着体との密着し、被着体を被覆することのできる接着性フィルムを提供する。

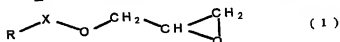
【解決手段】

下記（Ａ）成分と（Ｂ）成分とを含有する樹脂組成物を成形したのち、得られた成形物を電子線で照射してなる接着性フィルム。

（Ａ）：下記（ $a_1$ ）と（ $a_2$ ）とを重合して得られるエポキシ基含有共重合体

（ $a_1$ ）エチレン及び／又はプロピレン

（ $a_2$ ）下記一般式（１）で表される単量体



（式中、Rは炭素－炭素二重結合を有する炭素数2～18の脂肪族炭化水素基を表し、該炭化水素基には、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基が置換されていてもよい。Xは単結合またはカルボニル基を表す。）

（Ｂ）：下記（ $b_1$ ）と（ $b_2$ ）とを重合して得られる共重合体

（ $b_1$ ）エチレン及び／又はプロピレン

（ $b_2$ ） $\alpha$ 、 $\beta$ －不飽和カルボン酸無水物

【選択図】

なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名

住友化学工業株式会社